

PIROLISIS TIR BATUBARA SECARA SINAMBUNG

PYROLYSIS OF COAL TAR CONTINUOUSLY

Nur Rokhati¹⁾, Sri Warnijati²⁾, I Made Bendiyasa²⁾

*Program Studi Teknik Kimia
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada*

ABSTRACT

Coal tar, a byproduct of gasification or carbonization of coal, contains a lot of heavy oil. Therefore, it is necessary to process it further to produce light hydrocarbon, which can be used as fuel or raw material for chemical industries. This search was carried out to pyrolyze coal tar continuously without and with zeolite as catalyst.

The pyrolysis was carried out in a tubular flow reactor, provided with thermometer, feed and outlet pipes. The reactor was heated with an electric furnace and the temperature was kept constant at 873 –1023 K. The products were liquid and gas. The liquid product contained benzene, toluene, xylene, and tar.

The pyrolysis of coal tar and the formation of (benzene + toluene + xylene + gas) followed first-order reactions. The effects of temperature on the rate constant of coal tar pyrolysis (k_A), and the rate constant of formation of (benzene + toluene + xylene + gas) (k_B) without catalyst could be represented by :

$$k_A = 426,3668e^{-9087,1/RT}, k_B = 667,1401e^{-10803,7/RT},$$

while for the catalytic process using zeolite catalyst, the values of k_A' and k_B' could be written as : $k_A' = 1644,1848e^{-9813,8/RT}$, $k_B' = 1644,8426e^{-10461,2/RT}$.

The maximum yield of (benzene + toluene + xylene) was obtained at 973 K and 2,76 g/min. feed flow rate. Under this condition the total product of (benzene + toluene + xylene) was 0,419 g/min., and the gas was 0,942 g/min. The physical properties of the liquid product was close to the specifications of kerosene.

Keywords : pyrolysis, coal tar, continuous process

PENGANTAR

Dewasa ini penggunaan batubara sebagai bahan baku alternatif pengganti minyak bumi sudah banyak dilakukan, antara lain adalah pembuatan gas kota, kokas, dan briket batubara. Salah satu hasil samping proses gasifikasi dan karbonisasi batubara adalah tir, yang masih mengandung hidrokarbon rantai panjang cukup tinggi, sehingga perlu dilakukan penanganan lebih lanjut agar bisa menghasilkan senyawa-senyawa yang mempunyai nilai ekonomi lebih tinggi. Salah satu cara pengolahan tir batubara adalah pirolisis. Penelitian ini mempelajari kinetika reaksi pirolisis tir batubara secara sinambung, dengan peubah-peubah yang meliputi pengaruh kecepatan umpan, suhu, dan katalisator.

Hasil berbagai penelitian menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi pada proses pirolisis adalah reaksi orde satu semu (Balci dkk., 1993; Lee dkk., 1991; Thurner & Mann, 1981). Pada proses sinambung, tir diumpankan secara kontinyu ke dalam reaktor dan pengeluaran hasil cair dan hasil gas dapat berlangsung secara terus-menerus. Karena susunan molekul tir batubara sangat kompleks, dan dari hasil penelitian sebelumnya (Xu & Tomita, 1989 ; Hayashi dkk., 1995 ; Finn, 1980 ; Hayashi dkk., 1993) diperoleh bahwa hasil utama reaksi sekunder adalah gas (terutama metan) dan minyak ringan (benzen, toluen, dan xilen), maka kinetika reaksi ditentukan berdasarkan kecepatan pengurangan tir batubara dan kecepatan pembentukan BTX (benzen, toluen, xilen) dan gas.

a. Kinetika reaksi berdasarkan kecepatan pengurangan tir batubara

Neraca massa dapat ditulis :

$$F_A - (F_A + dF_A) - r_A \cdot dV = 0 \quad (1)$$

$$F_{A0} \cdot dX_A = r_A \cdot dV \quad (2)$$

Kalau diselesaikan dengan metode diferensial (Froment & Bischoff, 1990) , persamaan (2) menjadi :

$$\frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)} = r_A \quad (3)$$

dengan :

$$X_A = \frac{\text{gmol}(\text{tir.umpan} - \text{tir.sisa}) / \text{waktu}}{\text{gmol.tir.umpan} / \text{waktu}}$$

tir sisa = berat cairan keluar reaktor – berat BTX dalam cairan

Kecepatan reaksi (r_A) ditentukan dari tangen arah kurve X_A terhadap

$$\frac{V}{F_{A0}}$$

Untuk reaksi orde satu :

$$r_A = k_A \cdot C_A \quad (4)$$

$$C_A = \frac{n_{Ao}(1 - X_A)}{n_T} \cdot C_T = \frac{n_{Ao}(1 - X_A)}{n_T \left(\frac{R'T}{P} \right)} \quad (5)$$

Karena hasil reaksi pirolisis tir batubara sangat kompleks, maka sulit ditentukan jumlah mol total yang ada dalam reaktor. Dengan mempertimbangkan perbandingan antara mol umpan dengan mol hasil yang sering dipakai dalam proses perengkahan hidrokarbon (Froment & Bischoff, 1990), maka diambil nilai $n_T = 2n_{Ao}$:

$$C_A = \frac{(1 - X_A)}{2 \left(\frac{R'T}{P} \right)} \quad (6)$$

$$k_A = \frac{2 \cdot r_A \left(\frac{R'T}{P} \right)}{(1 - X_A)} \quad (7)$$

Apabila nilai k_A untuk setiap nilai X_A hampir sama maka asumsi reaksi orde satu dapat dibenarkan.

Dengan metode integral (Froment & Bischoff, 1990), persamaan (2) dapat diselesaikan menjadi :

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int \frac{dX_A}{r_A} \quad (8)$$

Untuk reaksi orde satu :

$$r_A = k_A \frac{(1 - X_A)}{2 \left(\frac{R'T}{P} \right)} \quad (9)$$

$$k_A = - \frac{2 \cdot F_{Ao} \cdot R'T}{V \cdot P} \ln(1 - X_A) \quad (10)$$

b. Kinetika reaksi pembentukan BTX dan gas

Karena komposisi hasil gas sangat kompleks dan sulit ditentukan berat molekulnya, maka perhitungan kinetika reaksinya didasarkan pada satuan berat. Neraca massa pembentukan BTX+gas dapat ditulis :

$$F_{Bo} - (F_{Bo} + dF_B) + r_B \cdot dV = 0 \quad (11)$$

$$dF_B = r_B \cdot dV \quad (12)$$

$$dF_B = d(F_{Ao} \cdot X_B) = F_{Ao} \cdot dX_B \quad (13)$$

$$\frac{dX_B}{d \left(\frac{V}{F_{Ao}} \right)} = r_B \quad (14)$$

dengan :

$$X_B = \frac{\text{berat(hasil.BTX + hasil.gas)} / \text{waktu}}{\text{berat.tir.umpan} / \text{waktu}}$$

hasil BTX = BTX dalam cairan keluar reaktor – BTX dalam tir umpan

Kecepatan reaksi (r_B) dengan metode diferensial ditentukan dari tangen arah kurve X_B terhadap V/F_{A0} . Untuk reaksi orde satu :

$$r_B = k_B \cdot C_A' = k_B \frac{n_{A0}(1 - X_B)}{n_T \left(\frac{R''T}{P} \right)} = k_B \frac{(1 - X_B)}{2 \left(\frac{R''T}{P} \right)} \quad (15)$$

$$k_B = \frac{2 \cdot r_B \left(\frac{R''T}{P} \right)}{(1 - X_B)} \quad (16)$$

Nilai konstante kecepatan reaksi dengan metode integral ditentukan dengan persamaan :

$$k_B = - \frac{2 \cdot F_{A0}' \cdot R''T}{V \cdot P} \ln(1 - X_B) \quad (17)$$

Kinetika katalitik

$$F_A - (F_A + dF_A) - r_p \cdot \rho_B \cdot dV = 0 \quad (18)$$

$$\frac{dW}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{r_p} \quad (19)$$

Untuk reaksi orde satu :

$$r_p = k' \cdot C_A \cdot a \quad (20)$$

$$a = e^{-k_d \cdot t} \quad (21)$$

$$\frac{W \cdot C_{A0}}{F_{A0}} = \tau' = \frac{1}{k' \cdot e^{-k_d \cdot t}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (22)$$

$$\ln \cdot \ln \frac{1}{(1 - X_A)} = \ln(k' \cdot \tau') - k_d \cdot t \quad (23)$$

Nilai konstante kecepatan reaksi deaktivasi (k_d) ditentukan dari tangen arah grafik $\ln \cdot \ln \frac{1}{(1 - X_A)}$ terhadap waktu (t), dan perpotongan grafik dengan sumbu tegak adalah $\ln(k' \cdot \tau')$, sehingga :

$$k' = \frac{\exp[\ln(k' \cdot \tau')]}{\tau'} = \frac{\exp[\ln(k' \cdot \tau')]}{W \cdot C_{A0} / F_{A0}} = \frac{\exp[\ln(k' \cdot \tau')]}{W \cdot P / R' T \cdot F_{A0}} \quad (24)$$

Konstante kecepatan reaksi dipengaruhi oleh suhu, faktor frekuensi, dan tenaga pengaktif seperti yang ditunjukkan oleh persamaan Arrhenius :

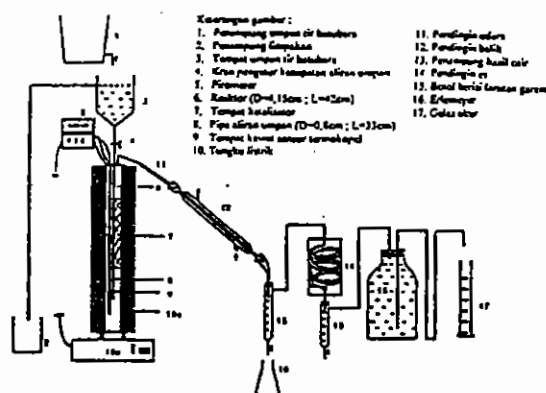
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (25)$$

CARA PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah tir hasil pirolisis batubara bituminus yang berasal dari Kalimantan Timur. Proses pirolisis dilakukan dengan memanaskan batubara (diameter 2-3 cm) mulai dari suhu kamar sampai suhu 600°C dengan kecepatan kenaikan suhu 1,5°C per menit di dalam reaktor *Batch*. Cairan yang diperoleh dipisahkan airnya. Tir yang diperoleh mempunyai kekentalan 2,819 cs, rapat massa 0,92 g/cm³, kadar benzen 4,56%, toluen 2,85%, dan xilen 1,22%, nilai kalor 10327,73 cal/g, dan berat molekul rerata 221,973.

Katalisator yang dipakai adalah zeolit yang diasamkan dengan larutan NH₄NO₃ 1% dan diaktifkan dengan pemanasan pada suhu 700°C selama 3 jam (Setiaji, 1986). Dari hasil analisis katalisator, diperoleh nilai keasaman sebesar 1,8648.10⁻⁵ g.ion H⁺/g zeolit, luas permukaan spesifik 13,3633 m²/g, volume pori 12,2342.10⁻³ cm³/g, dan jari-jari pori rerata 18,3101 Å.

Alat yang digunakan adalah reaktor yang terbuat dari pipa baja tahan karat yang dilengkapi dengan tempat kawat sensor termokopel, pipa pemasukan umpan, pipa pengeluaran gas hasil dan pipa pemasukan gas inert. Reaktor diletakkan di dalam tungku listrik dengan posisi tegak. Susunan alat selengkapnya dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat pirolisis tir batubara

Jalan penelitian. Tir batubara dimasukkan ke dalam tempat penampung umpan. Reaktor dialiri gas inert (N₂) untuk mengusir udara. Tungku listrik dihidupkan dan pengatur suhu dipasang sesuai dengan suhu yang diinginkan. Setelah suhu reaktor yang diinginkan

dicapai, kran umpan dibuka sehingga umpan mengalir secara ajeg dengan kecepatan tertentu ke dasar reaktor, kemudian teruapkan dan terpirolisis di sepanjang reaktor. Pada waktu-waktu tertentu suhu, volume cairan yang keluar dari reaktor, dan volume hasil gas dicatat. Sesudah tercapai keadaan ajeg percobaan diteruskan sekitar 30 menit lagi.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pirolisis tanpa katalisator

Untuk mempelajari pengaruh suhu dan kecepatan umpan, dilakukan percobaan pada bermacam-macam suhu dan kecepatan aliran umpan. Banyaknya cairan yang keluar dari reaktor, hasil gas, dan hasil BTX terhadap kecepatan umpan terdapat pada tabel I. Suhu terendah yang digunakan adalah 823 K, karena berdasarkan percobaan pendahuluan, di bawah suhu ini reaksi yang terjadi sedikit sekali. Pada suhu 823 K reaksi yang terjadi belum sempurna, sebab zat padat yang tersisa dalam reaktor masih lembek keadaannya. Pada suhu 873 K, terbentuknya BTX dan gas mungkin disebabkan oleh pemutusan cabang alifatik pada aromatik. Hasil maksimum BTX dicapai pada suhu 973 K. Hasil gas semakin meningkat dengan bertambahnya suhu, karena pemecahan rantai makin banyak. Percobaan yang dilakukan pada suhu di atas 1073 K menghasilkan cairan yang kental, mungkin karena senyawa aromatik yang terdapat di dalam cairan, tinggal yang berantai panjang saja.

Kecepatan pengurangan tir batubara. Pada kinetika reaksi ini konversi didefinisikan sebagai berat tir umpan dikurangi tir sisa reaksi dibagi dengan berat tir umpan. Karena komposisi senyawa dalam cairan yang keluar dari reaktor pada pirolisis tir batubara hampir sama dengan tir umpan, maka tir sisa didefinisikan sebagai berat cairan yang keluar dari reaktor dikurangi dengan berat BTX yang terkandung dalam cairan. Dengan demikian konversi dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$X_A = \frac{F' - (v_c - v_c \cdot B_1)}{F'} \quad (26)$$

Pengaruh suhu dan kecepatan umpan terhadap konversi terlihat pada tabel I dan gambar 2. Pada suhu yang konstan, gambar 2 menunjukkan bahwa semakin panjang waktu reaksi, semakin besar konversi, sebab dengan bertambahnya waktu reaksi, kesempatan bagi zat-zat pereaksi untuk saling bertumbukan makin besar, sehingga proses pirolisis makin sempurna.

Perhitungan kinetika reaksi dengan metode diferensial dilakukan dengan membuat kurve hubungan antara konversi (X_A) dengan waktu reaksi (V/F).

**Tabel I. Pengaruh kecepatan umpan dan suhu
(tanpa katalisator, kadar BTX dalam umpan 8,67%, $V = 568,11 \text{ cm}^3$)**

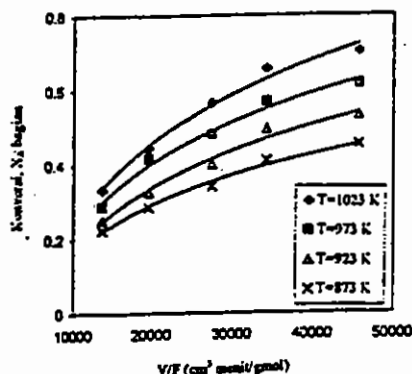
	Suhu (K)	Cairan (g/men)	BTX dim cairan (%)	BTX dim cairan (g/men)	Hasil gas (g/men)	Konversi (X_A bag.)	Konversi (X_A bag.)
$F' = 2,76 \text{ g/men}$							
	873	2,006	24,63	0,494	0,622	0,452	0,318
	923	1,888	31,32	0,591	0,770	0,530	0,407
	973	1,723	38,14	0,657	0,942	0,614	0,614
	1023	1,419	41,85	0,594	1,213	0,701	0,564
$F' = 3,68 \text{ g/men}$							
	873	2,866	24,76	0,710	0,611	0,410	0,274
	923	2,713	31,49	0,856	0,741	0,495	0,347
	973	2,465	35,52	0,876	0,954	0,568	0,411
	1023	2,137	40,43	0,864	1,305	0,656	0,507
$F' = 4,60 \text{ g/men}$							
	873	3,924	22,63	0,888	0,553	0,340	0,227
	923	3,823	27,86	1,065	0,625	0,400	0,281
	973	3,502	31,72	1,110	0,910	0,480	0,353
	1023	3,009	33,56	1,009	1,324	0,565	0,421
$F' = 6,44 \text{ g/men}$							
	873	5,733	19,83	1,137	0,552	0,286	0,176
	923	5,685	23,62	1,343	0,623	0,326	0,219
	973	5,232	28,13	1,472	0,939	0,416	0,288
	1023	4,887	26,76	1,308	1,277	0,444	0,315
$F' = 9,20 \text{ g/men}$							
	873	8,528	16,38	1,397	0,381	0,225	0,107
	923	8,478	18,99	1,610	0,555	0,253	0,149
	973	8,377	21,82	1,828	0,631	0,288	0,181
	1023	7,885	22,32	1,760	1,104	0,334	0,255

Kecepatan reaksi (r_A) ditentukan dari tangen arah kurve gambar 2 pada setiap nilai konversi, dan konstante kecepatan reaksi dihitung dengan persamaan (7). Perhitungan konstante kecepatan reaksi dengan metode integral dilakukan dengan persamaan (10).

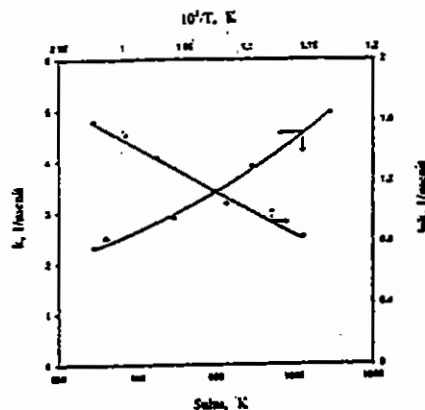
Hasil perhitungan (tabel II) menunjukkan bahwa nilai konstante kecepatan reaksi pada suhu operasi tertentu, dengan metode diferensial atau metode integral, hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pirolisis tir batubara mengikuti reaksi orde satu.

Gambar 3 garis a yang menunjukkan hubungan antara konstante kecepatan reaksi dengan suhu menyajikan bahwa makin besar suhu, nilai konstante kecepatan reaksi makin besar. Hubungan antara $\ln k_A$ dengan $10^3/T$ dilukiskan pada gambar 3 garis b. Titik-titik yang terdapat pada gambar 3 garis b merupakan garis yang hampir lurus, dan bila disesuaikan dengan persamaan Arrhenius akan diperoleh persamaan :

$$k_A = 426,3668e^{-9087,1471/RT} \quad (27)$$



Gambar 2. Pengaruh waktu tinggal terhadap konversi tir (tanpa katalisator)



Gambar 3. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan (tanpa katalisator)

Tabel II. Pengaruh suhu terhadap konstante kecepatan pirolisis tir batubara (tanpa katalisator)

F gmol/men	Suhu = 873 K			Suhu = 923 K		
	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$
	Gmol/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹	Gmol/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹
0,0124	0,0000867	1,8898	2,2688	0,0000826	2,5665	2,7135
0,0166	0,0000933	2,1140	2,2163	0,0000953	2,8007	2,7202
0,0207	0,0001040	2,2813	2,3055	0,0001140	2,9656	2,9535
0,0290	0,0001230	2,4919	2,4773	0,0001337	3,1436	3,0406
0,0414	0,0001367	2,5925	2,5098	0,0001427	3,1447	2,8731
	$k_{A(873)} \text{ rerata} = 2,3147 \text{ menit}^{-1}$			$k_{A(923)} \text{ rerata} = 2,8922 \text{ menit}^{-1}$		

F gmol/men	Suhu = 923 K			Suhu = 1023 K		
	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$
	Gmol/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹	Gmol/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹
0,0124	0,0000926	3,4567	3,9757	0,0000813	4,7016	4,9068
0,0166	0,0001054	3,7215	3,7406	0,0001054	4,8715	4,7829
0,0207	0,0001240	3,9169	3,8790	0,0001142	5,0114	4,7188
0,0290	0,0001487	4,1425	3,9462	0,0001657	5,1484	5,0714
0,0414	0,0001757	4,1811	4,0170	0,0001987	5,0456	5,0365
	$k_{A(923)} \text{ rerata} = 3,8977 \text{ menit}^{-1}$			$k_{A(1023)} \text{ rerata} = 4,9295 \text{ menit}^{-1}$		

Kecepatan pembentukan hasil BTX dan gas. Hasil pirolisis tir batubara yang diinginkan adalah hidrokarbon ringan, baik fase cair maupun gas. Dari hasil analisis produk pirolisis diperoleh bahwa produk utama hidrokarbon ringan fase cair adalah benzen, toluen, dan xilen, dan sebagian besar senyawa pada hasil gas adalah hidrokarbon ringan. Oleh karena, itu konversi didefinisikan sebagai :

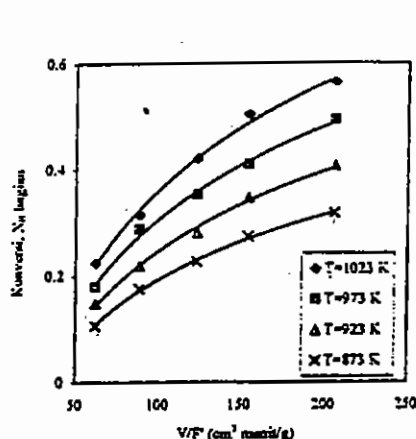
$$X_B = \frac{(B_1 - v_c) - (B_0 - F') + v_g}{F'} \quad (28)$$

Nilai kecepatan reaksi (r_B) pada kinetika reaksi metode diferensial ditentukan dari tangen arah kurve gambar 4. Nilai konstante kecepatan reaksi dihitung dengan menggunakan

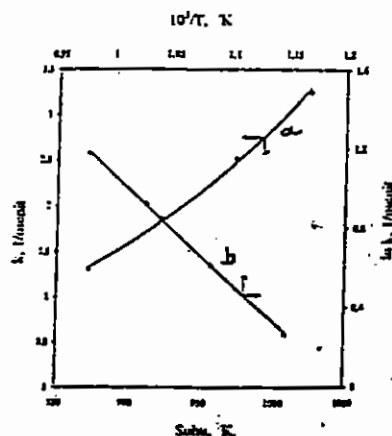
persamaan (16). Perhitungan konstante kecepatan reaksi dengan metode integral menggunakan persamaan (17). Hasil perhitungan (tabel III) menunjukkan bahwa nilai konstante kecepatan reaksi pada suhu operasi tertentu nilainya hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan BTX+gas adalah reaksi orde satu.

Dari grafik hubungan antara $\ln k_B$ dengan $10^3/T$ (gambar 5), kemudian disesuaikan dengan persamaan Arrhenius diperoleh persamaan :

$$k_B = 667,1401e^{-10803,7164/RT} \quad (29)$$



Gambar 4. Pengaruh waktu tinggal terhadap pembentukan BTX+gas (tanpa katalisator)



Gambar 5. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi pembentukan BTX+gas (tanpa katalisator)

Tabel III. Pengaruh suhu terhadap konstante kecepatan pembentukan BTX+gas (tanpa katalisator)

F' g/men	Suhu = 873 K			Suhu = 923 K		
	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$
	G/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹	G/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹
2,76	0,0001296	1,2111	1,2308	0,0001547	1,7126	1,7696
3,68	0,0001429	1,3158	1,2634	0,0001792	1,8461	1,8567
4,60	0,0001631	1,3721	1,3687	0,0001997	1,9178	1,9282
6,44	0,0001729	1,3805	1,3477	0,0002193	1,9288	1,9203
9,20	0,0001922	1,2118	1,3931	0,0002413	1,7150	1,9231
	$k_{B(873)} \text{ rerata} = 1,3095 \text{ menit}^{-1}$			$k_{B(923)} \text{ rerata} = 1,8518 \text{ menit}^{-1}$		
F g/men	Suhu = 973 K			Suhu = 1023 K		
	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$	r_A	$k_A(\text{int})$	$k_A(\text{dif})$
	G/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹	G/cm³men	Menit⁻¹	Menit⁻¹
2,76	0,0001716	2,3438	2,4139	0,0001733	3,1197	3,0637
3,68	0,0002085	2,5080	2,5692	0,0002200	3,2824	3,2517
4,60	0,0002303	2,5999	2,5888	0,0002565	3,3700	3,3634
6,44	0,0002546	2,6264	2,5274	0,0002965	3,3711	3,3227
9,20	0,0002967	2,3915	2,6207	0,0003449	3,0604	3,3490
	$k_{B(973)} \text{ rerata} = 2,5190 \text{ menit}^{-1}$			$k_{B(1023)} \text{ rerata} = 3,2554 \text{ menit}^{-1}$		

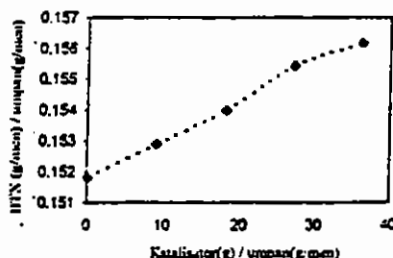
Penggunaan katalisator Zeolit

Pengaruh berat katalisator dipelajari pada kisaran 25 sampai 100g, dan peubah lainnya tetap, yaitu kecepatan umpan 2,76 g/menit dan suhu 973 K, dan hasilnya tertera pada tabel IV dan gambar 6a dan 6b.

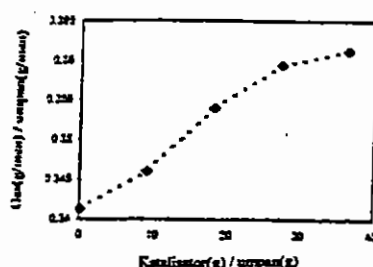
Hasil BTX dan gas naik dengan adanya katalisator zeolit. Dengan bertambahnya berat katalisator hasil BTX dan gas semakin besar, karena zat-zat yang teraktifkan makin banyak, sehingga tumbukan yang terjadi makin banyak dan pada suhu yang sama reaksi berlangsung lebih cepat.

Pengaruh suhu dan waktu. Pengaruh katalisator terhadap hasil pirolisis pada berbagai suhu dipelajari dengan memvariasi suhu, sedangkan berat katalisator dan kecepatan umpan tetap. Suhu yang digunakan 873 sampai 1023 K, kecepatan umpan 2,76 g/menit dan berat katalisator 100 g.

Seperti pada proses pirolisis tanpa katalisator, pada tabel V terlihat bahwa semakin tinggi suhu, hasil gas semakin banyak, dan hasil BTX maksimum tercapai pada sekitar suhu 973 K. Dengan adanya katalisator zeolit, hasil BTX dan hasil gas semakin banyak. Hasil pengujian katalisator yang terdapat pada tabel VI menunjukkan, bahwa katalisator yang telah dipakai untuk proses pirolisis mempunyai jari-jari pori merata dan volume pori lebih besar, tetapi luas permukaan spesifiknya lebih kecil. Berkurangnya luas permukaan spesifik katalisator kemungkinan disebabkan oleh tertutupnya sebagian pori oleh karbon yang menempel pada zeolit dan pori yang tersisa kebanyakan pori dengan jari-jari lebih besar. Di samping itu, hal itu mungkin juga disebabkan oleh kerusakan zeolit akibat penggunaan temperatur yang tinggi. Berkurangnya luas permukaan katalisator akan mempengaruhi keaktifan katalisator.



Gambar 6a. Pengaruh berat katalisator terhadap hasil BTX



Gambar 6b. Pengaruh berat katalisator terhadap hasil gas

Tabel IV. Pengaruh berat katalisator terhadap hasil (kecepatan umpan 2,76g/men ; suhu 973⁰K)

Berat kat. (g)	Hasil. % berat terhadap tir umpan		
	cairan	hasil gas	hasil BTX
0	62,43	34,13	15,18
25	62,21	4,63	15,29
50	61,85	35,40	15,40
75	61,27	35,95	15,54
100	60,72	36,59	15,62

Tabel V. Pengaruh suhu terhadap hasil pirolisis (kecepatan umpan 2,76 g/men ; berat katalisator 100g)

Suhu (K)	Persen berat terhadap tir umpan					
	Cairan		Hasil gas		Hasil BTX	
	Non-kat	Kat	Non-kat	Kat	Non-kat	Kat
873	72,68	71,41	22,54	25,69	9,27	9,53
923	68,40	64,85	27,89	30,94	12,79	13,44
973	62,43	60,72	34,13	36,49	15,18	15,72
1023	53,01	51,59	43,88	44,78	12,89	14,20
1073	39,38	35,18	55,79	59,78	7,10	7,31

Tabel VI. Hasil Pengujian katalisator

	Luas permukaan	Jari-jari pori	Volume pori
	Spesifikas(m ² /g)	Rerata(A ⁰)	(cm ³ /g)
Sebelum dipakai proses	13,363272	18,310135	12,2342.10 ⁻³
Sesudah dipakai proses	9,583274	39,604835	20,9574.10 ⁻³

Perhitungan kinetika reaksi dilakukan dengan membuat grafik antara $\ln(1/(1-X))$ terhadap waktu (t). Konstante kecepatan reaksi deaktivasi (k_d) ditentukan dari tangen arah grafik, sedangkan titik potong dengan sumbu tegak adalah $\ln(k' \cdot \tau')$, dan nilai konstante kecepatan reaksi katalitik (k') dihitung dengan persamaan (24). Hasil perhitungan tertera pada tabel VII.

Pengaruh suhu terhadap konstante kecepatan reaksi pirolisis tir batubara (gambar 7) dan konstante kecepatan reaksi pembentukan BTX+gas (gambar 8) dinyatakan dengan persamaan :

$$k_A' = 1644,1848e^{-9813,793/RT} \quad (30)$$

$$k_B' = 1644,8426e^{-10461,1576/RT} \quad (31)$$

Tabel VII. Pengaruh suhu terhadap konstante kecepatan deaktivasi katalisator dan konstante kecepatan reaksi katalitik

Suhu (K)	k_{dA} Menit ⁻¹	k_{dB} Menit ⁻¹	k_A' Cm ³ /g.kat.men	k_B' Cm ³ /g.kat.men
873	0,0003	0,0004	5,6376	3,8968
923	0,0002	0,0009	8,0176	5,59904
973	0,0011	0,0008	10,2553	7,4024
1023	0,0001	0,0011	13,0229	9,4556

Pengujian hasil

Dari perhitungan pirolisis tir batubara, diperoleh bahwa kalor yang dibutuhkan lebih besar dari pada kalor yang dihasilkan, sehingga apabila yang diinginkan adalah bahan bakar, kemungkinan proses itu tidak menguntungkan. Tetapi, bila dilihat dari tabel VIII, hasil pirolisis sangat berguna bagi industri kimia dan mempunyai nilai ekonomi tinggi.

Dari analisis sifat fisis diperoleh bahwa tir umpan mendekati spesifikasi solar dan minyak disel, sedangkan cairan yang keluar dari reaktor mendekati spesifikasi kerosin.

Tabel VIII. Komposisi hasil pirolisis

Hasil Gas			Cairan keluar reaktor		
No.	Senyawa	Jumlah	No.	Senyawa	Jumlah
1.	C ₄ H ₇ N	45,57%	1.	Benzen	9,04%
2.	C ₄ H ₆ O	13,23%	2.	Toluen	14,79%
3.	C ₅ H ₈	7,14%	3.	Xilen	14,31%
4.	C ₅ H ₁₀	7,97%			
5.	C ₅ H ₆	7,88%			
6.	C ₆ H ₁₀	4,13%			
7.	C ₆ H ₆	3,54%			

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan berikut.

1. Pirolisis tir batubara dapat menghasilkan benzen, toluen, xilen, dan gas, dan gas terdiri atas senyawa hidrokarbon ringan dengan kandungan utama C₄H₇N, C₄H₆O, C₅H₈, C₅H₁₀, dan C₅H₆.

2. Reaksi pirolisis tir batubara mengikuti reaksi orde satu terhadap mol tir sisa per volum.
3. Reaksi pembentukan (benzen + toluen + xilen + gas) pada pirolisis tir batubara mengikuti reaksi orde satu terhadap berat tir sisa per volum.
4. Hasil maksimum benzen, toluen, dan xilen dicapai pada suhu 973 K dengan kecepatan umpan 2,76 g/menit, dan diperoleh hasil (benzen + toluen + xilen) sebesar 0,419 g/menit, dan gas sebesar 0,942 g/menit. Pada suhu di atas 973 K hasil (benzen + toluen + xilen) berkurang, sedangkan hasil gas bertambah.
5. Pada kisaran yang dipelajari, hubungan antara konstante kecepatan reaksi pirolisis tir batubara dan konstante kecepatan pembentukan (benzen + toluen + xilen + gas) dengan suhu tanpa katalisator masing-masing dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$k_A = 426,3668e^{-9087,1/RT} \text{ dan } k_B = 667,1401e^{-10603,7/RT}$$
6. Adanya katalisator zeolit dapat menaikkan hasil pirolisis, terutama yang berbentuk hidrokarbon fase gas.
7. Hubungan antara konstante kecepatan reaksi pirolisis tir batubara dan konstante kecepatan pembentukan hasil (benzen + toluen + xilen + gas) dengan suhu oleh adanya katalisator zeolit, masing-masing dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$k_A' = 1644,1848e^{-9813,8/RT} \text{ dan } k_B' = 1644,8426e^{-10481,2/RT}$$

DAFTAR DAN ARTI LAMBANG

- A = faktor frekuensi, sesuai dengan satuan k
- a = aktifitas katalisator
- C_A = konsentrasi tir, gmol/cm^3
- C_A' = konsentrasi tir, g/cm^3
- C_T = konsentrasi mol total dalam reaktor, gmol/cm^3
- dF_{Bo} = berat BTX+gas yang terbentuk dalam reaktor, g/menit
- F_A = tir sisa dalam reaktor, gmol/menit
- $F_{Ao} = F$ = kecepatan mol tir umpan, gmol/menit
- $F_{Ao}' = F'$ = kecepatan berat tir umpan, g/menit
- F_{Bo} = berat BTX mula-mula dalam tir umpan, g/menit
- k_A = konstante kecepatan reaksi non katalitik pirolisis tir batubara, $(\text{menit})^{-1}$
- k_B = konstante kecepatan reaksi non katalitik pembentukan BTX+gas, menit^{-1}
- k_A' = konstante kecepatan reaksi katalitik pirolisis tir batubara, $\text{cm}^3/(\text{g.kat.menit})$
- k_B' = konstante kecepatan reaksi katalitik pembentukan BTX+gas, $\text{cm}^3/(\text{g.kat.menit})$
- kd = konstante kecepatan deaktivasi, menit^{-1}

n_{Ao}	= jumlah mol tir awal, gmol/menit
n_T	= jumlah mol total yang ada dalam reaktor, gmol/menit
P	= tekanan total reaktor, atm
R	= konstante gas, cal/(gmol K)
R'	= konstante gas, atm.cm ³ /gmol. K
R''	= konstante gas, atm.cm ³ /g. K
r_A	= kecepatan reaksi pirolisis tir non katalitik, gmol/(menit cm ³)
r_B	= kecepatan reaksi pembentukan hasil BTX+gas, g/men.cm ³
r_p	= kecepatan reaksi katalitik, gmol/(g.kat.menit)
T	= suhu absolut, K
t	= lamanya proses pirolisis, menit
V	= volume reaktor, cm ³
vc	= kecepatan hasil cair, g/menit
vg	= kecepatan hasil gas, g/menit
W	= berat katalisator, g
ρ_B	= berat jenis bulk katalisator, g/cm ³
B_0	= %BTX dalam tir umpan
B_1	= %BTX dalam hasil cair pirolisis
τ	= weight-time, g.menit/cm ³

DAFTAR PUSTAKA

- Balci, S., Dogu, T., and Yucel, H., 1993, "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Material", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2573-2579.
- Finn, J.M., 1980, "Light Aromatics from the Hydropyrolysis of Coal", *Fuel*, 59, 397-404.
- Froment, G.F. and Bischoff, K.B., 1990, "Chemical Reactor Analysis and Design", 2 ed., pp.334-340, John Wiley & Sons, New York.
- Hayashi, J., Kawakami, T., Taniguchi, T., Kasukabe, K., and Mooroka, S., 1993, "Control of Molecular Composition of Tar by Secondary Reaction in Fluidized-Bed Pyrolysis of Subbituminous Coal", *Energy & Fuel*, 7, 57-66.
- Hayashi, J., Amoto, S., Kasukabe, K., and Morooka, S., 1995, "Evaluation of Vapour-Phase Reactivity of Primary Tar Produced by Flash Pyrolysis of coal", *Energy & Fuel*, 9, 290-294.
- Lee, C.W., Jenkins, R.G., and Schobert, H.H., 1991, "Mechanism and Kinetics of Rapid, Elevated Pressure Pyrolysis of Illinois No.6 Bituminous Coal", *Energy & Fuel*, 5, 547-555.
- Setiaji, B., 1986, "Synthesis and Characterization of Zeolit", Ph.D. Thesis, University of Salford, United Kingdom.
- Thurner, F. and Mann, U., 1981, "Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 482-488.

- Xu, W. and Tomita, A., 1989, "The effects of Temperature and Residence Time on the Secondary Reaction of Volatiles from Coal Pyrolysis", *Fuel Processing Technology*, 21, 25-37.

